

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
---  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
---  
PARIS  
---

(11) N° de publication :  
LA n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.

2.168.137

(21) N° d'enregistrement national  
LA utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.

72.01439

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22) Date de dépôt ..... 17 janvier 1972, à 15 h 27 mn.  
(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. - «Listes» n. 35 du 31-8-1973.  
(51) Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 27/00//C 07 c 149/00;  
C 07 d 5/00, 31/00, 91/00.  
(71) Déposant : DYNACHIM, Société à responsabilité limitée, 16, avenue de Friedland,  
75008 Paris.

(73) Titulaire : *Idem* (71)  
(74) Mandataire :  
(54) Dérivés des bis (hydroxy-4 phénylthio) alcanes.

(72) Invention de :

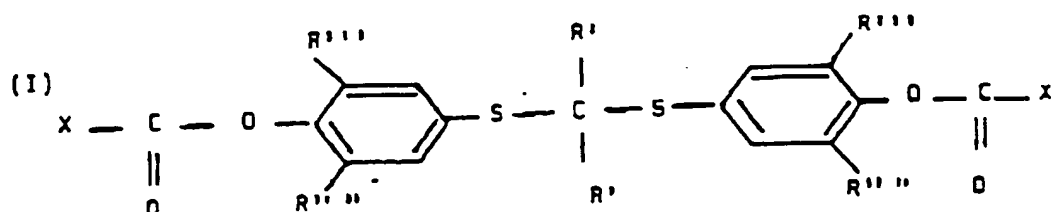
(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

English  
Translation

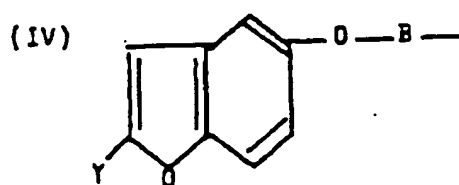
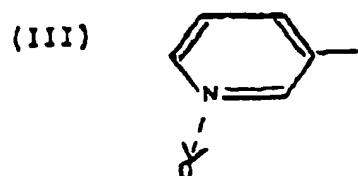
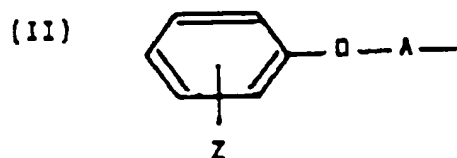
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The present invention relates to novel industrial products composed of esters derived from bis(4-hydroxyphenylthio)alkanes.

- 5 The compounds targeted by the invention are defined by the general formula I below:

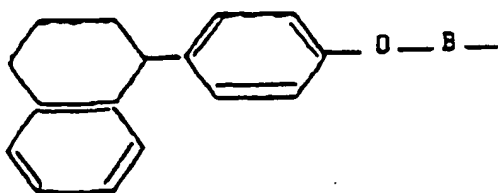


- 10 In this formula, R' represents a light alkyl residue or a hydrogen atom;  
 R'' represents a methyl or ethyl residue;  
 R''' represents a tert-amyl or tert-butyl residue;  
 R'''' represents a light alkyl residue;
- 15 X represents one of the residues defined by the following formulae:



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(VI)



in which the N-oxide functional group is optional;

A represents a saturated or ethylenic divalent hydro-  
carbonaceous group comprising 1 to 18 straight- or  
5 branched-chain carbon atoms which can optionally carry  
a ketone oxygen atom or a hydroxyl group or a phenyl,  
alkylphenyl, aralkylphenyl, arylphenyl, acylphenyl,  
alkoxyphenyl or halophenyl residue;

10 B represents a divalent hydrocarbonaceous group  
comprising 1 to 5 carbon atoms in a straight or  
branched and saturated or ethylenic chain;

Y represents a hydrogen atom or a light alkyl residue;

Z represents one to three optional substitutions which  
15 can be one or more alkyl residues and/or one or more  
alkenyl residues and/or one or more trifluoromethyl  
residues and/or one or more cycloalkyl residues and/or  
one or more cycloalkenyl residues and/or one or more  
aryl residues and/or one or more aralkyl residues  
20 and/or one or more aralkenyl residues and/or one or  
more halogens and/or one or more alkoxy groups and/or  
one or more alkylthio groups and/or one or more aryloxy  
groups and/or one or more aralkoxy groups and/or one or  
more arylthio groups and/or one or more aralkylthio  
25 groups;

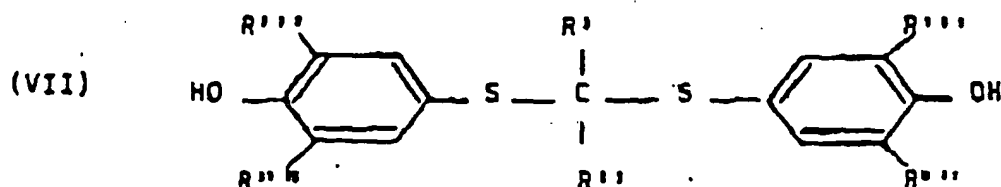
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

R can also represent a divalent hydrocarbonaceous group  
 -CH=CH-CH=CH- which joins two vicinal carbon atoms of  
 the benzene nucleus so as to form a naphthalene, which  
 can itself carry one or two substitutions listed above  
 5 and, when one of these substitutions is a cyclohexyl or  
 cyclohexenyl residue, the latter can carry a hydroxyl  
 or oxo functional group and/or an alkyl or alkenyl  
 residue.

10 The compounds of the invention have pharmacodynamic,  
 hypocholesterolemic and hypolipidemic properties.

The invention is also targeted at the processes for the  
 manufacture of the compounds defined by the above  
 15 general formula.

These processes consist of the action of the halide or  
 anhydride of an acid of general formula X-COOH on a  
 bis(4-hydroxyphenylthio)alkane of following general  
 20 formula VII



in which R', R'', R''' and R''' are as were specified  
 25 previously.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



The reaction is preferably carried out in an inert liquid which acts as solvent or vehicle, such as, for example, a hydrocarbon, an ether, an oxygenated heterocycle, an N,N-dialkylamide or their mixtures; the  
5 reaction is preferably carried out at a temperature greater than ambient temperature, such as, for example, that of the reflux of the solvent or vehicle used.

The reaction is preferably carried out in the presence  
10 of a base intended to fix the hydrohalic acid displaced in the reaction, it being possible for said base to be, for example, an alkaline hydroxide or carbonate, a tertiary amine or a tertiary nitrogenous heterocycle, it being possible for the latter to act partially or  
15 completely as solvent for the reactants present. Use may also be made of an O-metallic derivative, isolated beforehand, of the bis(4-hydroxyphenylthio)alkane.

#### Example 1

20 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyloxy]-3,5-  
di(tert-butyl)phenylthio]propane

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane and 101 grams (1 mol) of  
25 triethylamine are introduced into 4 liters of dry benzene; 216 grams (1 mol) of 2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyl chloride are slowly added; the mixture is stirred for 30 minutes and gradually brought to

**THIS PAGE BLANK (USP12)**

reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered, without cooling, to remove the triethylamine hydrochloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure; the residue is washed with a small amount of pentane and dried under vacuum.

Example 2

10 By replacing 2,2-bis[3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxy-phenylthio]propane with an equimolecular amount of another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula III in the reaction of Example 1, it is possible in particular to obtain the following  
15 compounds:

1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane

20 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane

2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane

2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyloxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane  
25

2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyloxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USE)**

- 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropiony]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane  
1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropiony]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane  
5 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropiony]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane

Example 3

- 10 By replacing 2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyl chloride in the reaction of Example 1 with an equimolecular amount of another chloride X-CO-Cl in accordance with the formula II, it is possible in particular to obtain the following compounds:
- 15 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[(4-chlorophenoxy)propiony]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropiony]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
20 2,2-Bis[4-[2-methyl-2-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-propiony]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2,4-dichlorophenoxy)-2-methylpropiony]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
25 2,2-Bis[4-[2-(4-methylphenoxy)-2-methylpropiony]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylbutyroxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)butyroxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[2-methyl-2-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-butyroxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-methyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-ethyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 10 2,2-Bis[4-[2,4-dimethyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2,4-dimethyl-4-phenoxy-2-pentenoyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-2,4-dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 20 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-2,4-dimethyl-2-pentenoyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-chloro-2-methylphenoxy)-2,4-dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)butyroxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 25 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-oxo-4-methylvalerian-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2,4-dimethyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-oxo-2,4-dimethyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methyl-  
10 valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-4-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-2-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-2,4-di-  
methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-2,4-dimethyl-  
20 valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-hydroxy-4-  
methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-hydroxy-2-  
methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 25 2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-oxo-4-  
methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-oxo-2-  
methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-hydroxy-4-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-oxo-4-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-hydroxy-2-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-oxo-2-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-4-  
10 methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2-  
methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-oxo-4-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[4-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-oxo-2-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-chloro-  
phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-(tri-  
20 fluoromethyl)phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenyl-  
thio]propane
- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2,4-dichlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)-  
acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2,4-dimethylphenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)-  
25 acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)-  
acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2,4-dimethylphenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)-  
acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(4-(trifluoromethyl)phenoxy)- $\alpha$ -(4-chloro-  
phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-(trifluoromethyl)phenoxy)- $\alpha$ -  
(4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane
- 2,2-Bis[4-[2-(6-cyclohexyl-2-naphthyl)oxy-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 10 2,2-Bis[2-[6-(3-hydroxycyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-  
methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-methylcyclohexyl)-2-  
naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)-  
phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-1-cyclohexenyl)-2-  
naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-  
butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-ethylcyclohexyl)-2-  
naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)-  
phenylthio]propane
- 20 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-vinylcyclohexyl)-2-  
naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)-  
phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-(6-cyclohexyl-2-naphthyl)oxyacetoxy]-3,5-  
di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 25 2,2-Bis[4-[[6-(3-oxocyclohexyl)-2-naphthyl]oxyacetoxy]-  
3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2,2-Bis[4-[2-[6-(3-oxocyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[[6-(3-oxo-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl]oxy-acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

- 5 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-oxo-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

#### Example 4

- 10 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)propane

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane and 101 grams (1 mol) of  
15 triethylamine are introduced into 4 liters of dry benzene; 142 grams (1 mol) of nicotinoyl chloride are gradually added; the mixture is stirred for 30 minutes and then gradually brought to reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered,  
20 without cooling, to remove the triethylamine hydrochloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure; the residue is washed with a small amount of pentane and dried under vacuum.

25

#### Example 5

By replacing 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane with an equimolecular amount of

**THIS PAGE BLANK (USP)**



another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula VIII in the reaction of Example 4, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 5 1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)-  
propane  
1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)-  
ethane  
2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)-  
10 butane  
2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)-  
hexane  
2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-amyl)phenylthio)-  
propane  
15 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-methyl-5-(tert-butyl)phenyl-  
thio)propane  
2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-butyl)-  
phenylthio)propane  
1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-butyl)-  
20 phenylthio)ethane  
2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-butyl)-  
phenylthio)pentane

#### Example 6

25

By replacing nicotinoyl chloride with an equimolecular amount of an N-oxide of nicotinoyl chloride in

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Examples 4 and 5, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)propane
- 5 1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)propane
- 1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)ethane
- 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)butane
- 10 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)hexane
- 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-amyl)phenylthio)propane
- 15 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio)propane
- 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)propane
- 1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)ethane
- 20 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)pentane

Example 7

- 25 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane and 101 grams (1 mol) of triethylamine are introduced into 4 liters of dry benzene; 148 grams (1 mol) of 5-thiazolecarbonyl chloride are gradually added; the mixture is stirred for 30 minutes and then gradually brought to reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered, without cooling, in order to remove the triethylamine hydrochloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure; the residue is washed with a small amount of pentane and dried under vacuum.

#### Example 8

15

By replacing 2,2-bis(3,5-di(tertbutyl)-4-hydroxyphenylthio)propane with an equimolecular amount of another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula VII in the reaction of Example 7, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 1,1-Bis[4-(5-thiazolylylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio]propane
- 1,1-Bis[4-(5-thiazolylylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio]ethane
- 2,2-Bis[4-(5-thiazolylylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio]butane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio]hexane

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-amyl)-phenylthio]propane

5 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane

10 1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane

#### Example 9

15 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane and 101 grams (1 mol) of dry  
20 ethylamine are introduced into 4 liters of dry benzene;  
253 grams (1 mol) of 2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionyl chloride are gradually added; the  
mixture is stirred for 30 minutes and then gradually  
brought to reflux, which reflux is maintained for 30  
25 minutes; the mixture is filtered, without cooling, in  
order to remove the triethylamine hydrochloride and  
then the benzene is evaporated under reduced pressure;

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



the residue is washed with a small amount of pentane and dried under vacuum.

Example 10

5

By replacing 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane with an equimolecular amount of another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula VII in the reaction of Example 9, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane
- 1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane

5

Example 11

By replacing 2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionyl chloride in the reaction of Example 9 with an equimolecular amount of another chloride X-CO-Cl in accordance with the formula II, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxypropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-ethylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 20 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-ethylbutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-methylbutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 25 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-ethyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-ethyl-  
butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
5 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyacetoxyl]-3,5-  
di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxypropionoxyl]-3,5-  
di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-  
10 di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[4-(2-methyl-5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-  
di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyvalerianoxy]-  
3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
15 2,2-Bis[4-[3-(2-methyl-5-benzofuryl)oxypropionoxyl]-3,5-  
di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyacryloyloxy]-  
3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-ethyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
20 propionoxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-isopropyl-5-benzofuryl)oxyacetoxyl]-3,5-  
di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-isopropyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
propionoxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
25

Example 12

2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-  
methylpropionoxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane and 54 grams (1 mol) of sodium methoxide are introduced into 5 liters of dry  
5 benzene; one liter of benzene is distilled off in order to remove the displaced methanol and then 253 grams (1 mol) of 2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionyl chloride are gradually added; the mixture is stirred for 30 minutes and then gradually  
10 brought to reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered, without cooling, in order to remove the sodium chloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure; the residue is washed with a small amount of pentane and  
15 dried under vacuum.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Example 13

By replacing 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane with an equimolecular amount  
5 of another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula VII in the reaction of Example 12, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
10 pionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
pionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane  
2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
pionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane  
15 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
pionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane  
2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
pionoxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
20 pionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
pionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane  
1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
pionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane  
25 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-  
pionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Example 14

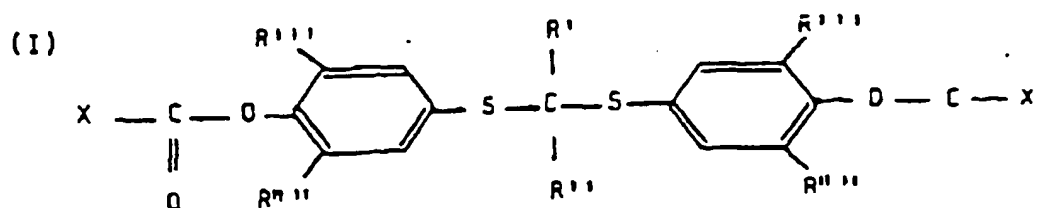
- By replacing, in the reactions of Example 12, 2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionyl chloride with an  
5 equimolecular amount of another acid chloride X-CO-Cl derived from the formula VI, it is possible in particular to obtain the following compounds:
- 2,2-Bis[4-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 10 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-ethylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-ethylbutyroxoy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]butyroxoy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 20 2,2-Bis[4-[5-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]acryloyloxy]-3,5-
- 25 di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

CLAIMS

1. Industrial products composed of the compounds defined by the following general formula I:

5



in which

R' represents a light alkyl residue or a hydrogen atom;

10

R'' represents a methyl or ethyl residue;

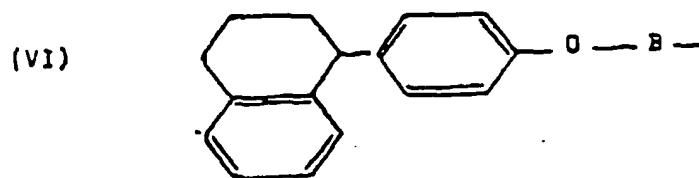
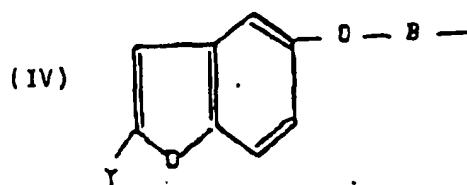
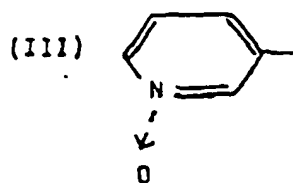
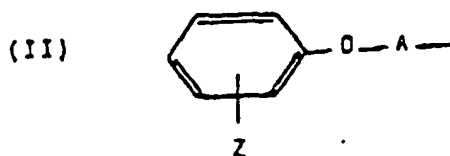
R''' represents a tert-amyl or tert-butyl residue;

R'''' represents a light alkyl residue;

X represents one of the residues defined by the following formulae:

15

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



in which the N-oxide functional group is optional;  
A represents a saturated or ethylenic divalent hydrocarbonaceous group comprising 1 to 18  
5 straight- or branched-chain carbon atoms which can optionally carry a ketone oxygen atom or a hydroxyl group or a phenyl, alkylphenyl, aralkylphenyl, arylphenyl, acylphenyl, alkoxyphenyl or halophenyl residue;

10 B represents a divalent hydrocarbonaceous group comprising 1 to 5 carbon atoms in a straight or branched and saturated or ethylenic chain;  
Y represents a hydrogen atom or a light alkyl residue;

15 Z represents one to three optional substitutions which can be one or more alkyl residues and/or one or more alkenyl residues and/or one or more

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



trifluoromethyl residues and/or one or more  
cycloalkyl residues and/or one or more  
cycloalkenyl residues and/or one or more aryl  
residues and/or one or more aralkyl residues  
5 and/or one or more aralkenyl residues and/or one  
or more halogens and/or one or more alkoxy groups  
and/or one or more alkylthio groups and/or one or  
more aryloxy groups and/or one or more aralkoxy  
groups and/or one or more arylthio groups and/or  
10 one or more aralkylthio groups;

R can also represent a divalent hydrocarbonaceous  
group  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  which joins two vicinal carbon  
atoms of the benzene nucleus so as to form a  
naphthalene, which itself can carry one or two  
15 substitutions listed above and, when one of these  
substitutions is a cyclohexyl or cyclohexenyl  
residue, the latter can carry a hydroxyl or oxo  
functional group and/or an alkyl or alkenyl  
residue.

20

2. Industrial product in accordance with the first  
claim, composed of 2,2-bis[4-[2-(4-chloro-  
phenyl)propionyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane.

25

3. Industrial products in accordance with the first  
claim composed of the following compounds:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane  
5 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane  
2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane  
2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane  
10 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane  
15 1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane  
2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane.
- 20 4. Products in accordance with the first claim  
composed of the following compounds:  
2,2-Bis[4-[(4-chlorophenoxy)acetoxy]-3,5-di(tert-  
butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)propionoxy]-3,5-di-  
25 (tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 2,2-Bis[4-[2-methyl-2-(4-(trifluoromethyl)-  
phenoxy)propionyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane
- 5 2,2-Bis[4-[2-(2,4-dichlorophenoxy)-2-methylpro-  
pionyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(4-methylphenoxy)-2-  
methylpropionyloxy]-3,5-di(tert-  
butyl)phenylthio]propane
- 10 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)butyryloxy]-3,5-di-  
(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylbutyryloxy]-  
3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-  
butyryloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[2-methyl-2-(4-(trifluoromethyl)-  
phenoxy)butyryloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane
- 2,2-Bis[4-[4-methyl-4-phenoxyvalerianoyloxy]-3,5-di-  
(tert-butyl)phenylthio]propane
- 20 2,2-Bis[4-[4-ethyl-4-phenoxyvalerianoyloxy]-3,5-di-  
(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2,4-dimethyl-4-phenoxyvalerianoyloxy]-3,5-  
di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2,4-dimethyl-4-phenoxy-2-pentenoyloxy]-  
3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 25 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-4-methylvalerian-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-2,4-dimethyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-2,4-dimethyl-2-  
pentenoyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
5 2,2-Bis[4-[4-(4-chloro-2-methylphenoxy)-2,4-di-  
methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane  
2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)butyroy]-3,5-di-  
(tert-butyl)phenylthio]propane.

10

5. Products in accordance with the first claim  
composed of the following compounds:

2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
15 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-oxo-4-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2,4-di-  
methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane

20

2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-oxo-2,4-dimethyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-4-  
25 methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane

2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-4-methyl-  
valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

5 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-2,4-dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

10 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-2,4-dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

15 2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-hydroxy-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

20 2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-oxo-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-oxo-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

25 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-oxo-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-hydroxy-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane

5 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-oxo-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

10 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-oxo-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane

15 2,2-Bis[4-[4-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-oxo-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane.

20 6. Products in accordance with the first claim composed of the following compounds:

2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

25 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-(trifluoromethyl)phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USF)**

2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2,4-dichlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-chloro-  
phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane

5 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2,4-dimethylphenoxy)- $\alpha$ -(4-chloro-  
phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane

2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)-  
acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

10 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2,4-dimethylphenoxy)- $\alpha$ -(4-chloro-  
phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane

2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(4-(trifluoromethyl)phenoxy)- $\alpha$ -(4-  
chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenyl-  
thio]propane

15 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-(trifluoromethyl)-  
phenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-  
butyl)phenylthio]propane.

7. Products in accordance with the first claim  
20 composed of the following compounds:

2,2-Bis[4-[2-(6-cyclohexyl-2-naphthyl)oxy-2-  
methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane

25 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxycyclohexyl)-2-  
naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-  
butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USP10)**

- 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-methylcyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-ethylcyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 10 2,2-Bis[4[2-[6-(3-hydroxy-3-vinylcyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[(6-cyclohexyl-2-naphthyl)oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[[6-(3-oxocyclohexyl)-2-naphthyl]oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-oxocyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 20 2,2-Bis[4-[[6-(3-oxo-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl]oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[6-(3-oxo-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.
- 25
8. Industrial product in accordance with the first claim composed of 2,2-bis[4-[2-[4-(1-tetra-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



linyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.

9. Products in accordance with the first claim  
5 composed of the following compounds:
- 1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane  
10 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane  
2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane  
2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
15 propionoxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
propionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]-  
propane  
2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
20 propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenyl-  
thio]propane  
1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]-  
ethane  
25 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-  
propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenyl-  
thio]pentane.

**THIS PAGE BLANK (USPIC)**

10. Products in accordance with the first claim composed of the following compounds:
- 2,2-Bis[4-[4-(1-tetralinyl)phenoxyacetoxy]-3,5-di-(tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 10 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-ethylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-ethylbutyroxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]butyroxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[5-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]acryloyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.
- 20
11. Industrial product in accordance with the first claim composed of 2,2-bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)-
- 25 phenylthio]propane.
12. Industrial products in accordance with the first claim composed of the following compounds:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane  
5 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
10 propionoxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
propionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]-  
propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
15 propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]-  
propane  
1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]-  
ethane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
20 propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]-  
pentane.

13. Industrial products in accordance with the first  
25 claim composed of the following compounds:  
2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxyacetoxy]-3,5-di-  
(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxypropionoxy]-3,5-di-(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-ethylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-ethylbutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-methylbutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 10 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 15 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-ethylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-ethylbutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyacetoxyl]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 20 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxypropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 25 2,2-Bis[4-[4-(2-methyl-5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- 2,2-Bis[4-[3-(2-methyl-5-benzofuryl)oxypropion-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyacryloyl-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
5 2,2-Bis[4-[2-(2-ethyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-  
propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-isopropyl-5-benzofuryl)oxyacet-  
oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane  
2,2-Bis[4-[2-(2-isopropyl-5-benzofuryl)oxy-2-  
10 methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-  
propane.
14. Industrial product in accordance with the first  
claim composed of 2,2-bis(4-nicotinoyloxy-3,5-  
15 di(tert-butyl)phenylthio)propane.
15. Industrial products in accordance with the first  
claim composed of the following compounds:  
1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenyl-  
20 thio)propane  
1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenyl-  
thio)ethane  
2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenyl-  
thio)butane  
25 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenyl-  
thio)hexane  
2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-amyl)phenyl-  
thio)propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-methyl-5-(tert-butyl)-  
phenylthio)propane

2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-  
butyl)phenylthio)propane

5 1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-  
butyl)phenylthio)ethane

2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-  
butyl)phenylthio)pentane.

10 16. Industrial products in accordance with the first  
claim composed of the following compounds:

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-  
phenylthio)propane

15 1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-  
phenylthio)propane

1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-  
phenylthio)ethane

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-  
phenylthio)butane

20 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-  
phenylthio)hexane

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-amyl)-  
phenylthio)propane

25 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-methyl-5-(tert-  
butyl)phenylthio)propane

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-  
(tert-butyl)phenylthio)propane

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)ethane  
2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)pentane.

5

17. Industrial product in accordance with the first claim composed of 2,2-bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.

10 18. Industrial products in accordance with the first claim composed of the following compounds:

1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

15 1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane.

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane

20 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane

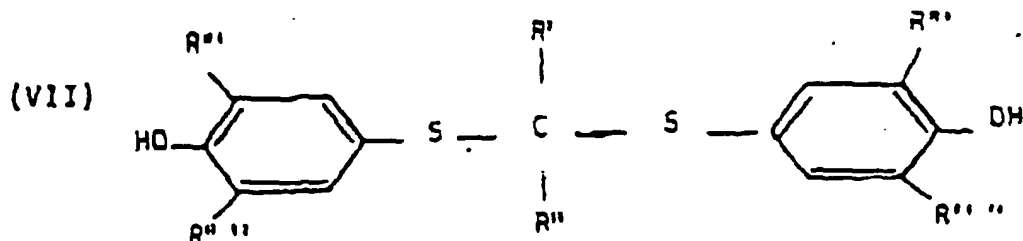
25 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane

1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane

**THIS PAGE BLANK (USP 10)**

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane.

19. Manufacturing process consisting of the action of  
 5 a halide or an anhydride derived from an acid of  
 general formula  $X-COOH$ ,  $X$  being as said in the  
 first claim, on a bis(4-hydroxyphenylthio)alkane  
 defined by the following general formula VII:



in which  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  and  $R''''$  are as said in the  
 first claim.

20. Process in accordance with Claim 19, characterized  
 by the presence, in the reaction medium, of an  
 inorganic base or of a tertiary amine or of a  
 tertiary nitrogenous heterocycle.
21. Process in accordance with Claim 19, characterized  
 by the use of an O-metallic derivative of the  
 bis(4-hydroxyphenylthio)alkane of formula VII.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : 2.168.137  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).  
(21) N° d'enregistrement national 72.01439  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

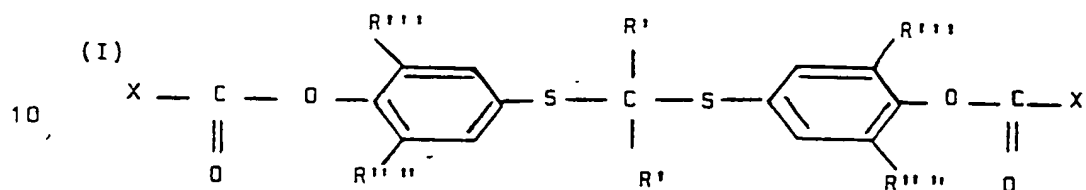
# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- (22) Date de dépôt ..... 17 janvier 1972, à 15 h 27 mn.  
(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 35 du 31-8-1973.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 27/00//C 07 c 149/00;  
C 07 d 5/00, 31/00, 91/00.
- (71) Déposant : DYNACHIM, Société à responsabilité limitée, 16, avenue de Friedland,  
75008 Paris.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire :
- (54) Dérivés des bis (hydroxy-4 phénylthio) alcanes.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention se rapporte à des produits industriels nouveaux constitués par des esters dérivés des bis(hydroxy-4-phénylthio) alcanes.

Les composés visés par l'invention sont définis par la formule générale I ci-après :



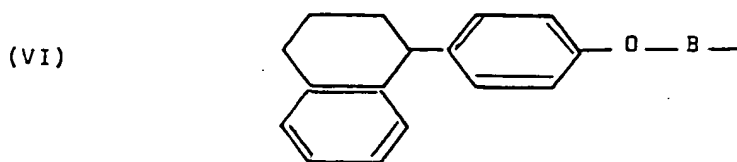
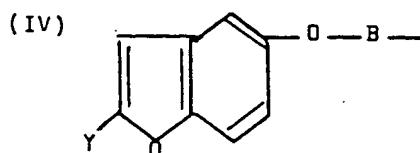
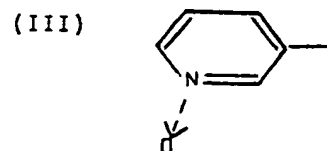
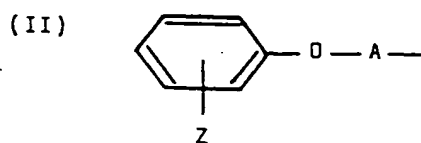
Dans cette formule, R' représente un reste alcoyle léger ou un atome d'hydrogène ;

R'' représente un reste méthyle ou éthyle ;

R''' représente un reste tertioamyle ou tertiobutyle ;

R'''' représente un reste alcoyle léger ;

X représente un des restes définis par les formules suivantes :



dans lesquelles la fonction N-oxyde est facultative ;

A représente un groupe hydrocarboné divalent saturé ou éthylénique comprenant 1 à 18 atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée et pouvant, facultativement, porter un atome d'oxygène cétonique ou un groupe hydroxy ou un reste phényle, alcoylphényle, aralcoylphényle, arylphényle, acylphényle, alcoxyphényle ou halogénophényle ;

B représente un groupe hydrocarboné divalent contenant un à cinq atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée saturée ou éthylénique.

Y représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle léger.

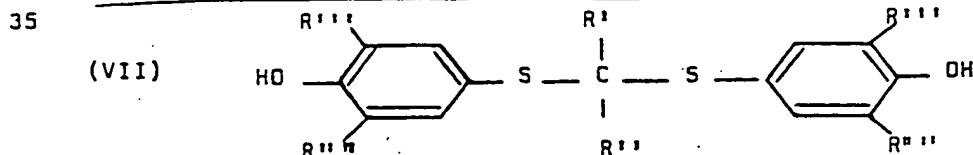
Z représente une à trois substitutions facultatives pouvant être un ou des restes alcoyle et/ou un ou des restes alcényle et/ou un ou des restes trifluorométhyle et/ou un ou des restes cycloalcoyle et/ou un ou des restes cycloalcényle et/ou un ou des restes aryle et/ou un ou des restes aralcoyle et/ou un ou des restes aralcényle et/ou un ou des halogènes et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou un ou des groupes alcoylthio et/ou un ou des groupes aryloxy et/ou un ou des groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes arylthio et/ou un ou des groupes aralcoylthio ;

R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent  $-\text{CH}=\text{CH}-$   $\text{CH}=\text{CH}-$  joignant deux atomes de carbone vicaux du noyau benzénique de façon à former un naphthalène pouvant lui-même porter une ou deux substitutions ci-dessus énumérées et, lorsque l'une de ces substitutions est un reste cyclohexyle ou cyclohexenyle, celui-ci pouvant porter une fonction hydroxy- ou oxo et/ou un reste alcoyle ou alcényle ;

Les composés de l'invention possèdent des propriétés pharmacodynamiques, hypocholestérolémiantes et hypolipémiantes.

L'invention vise aussi les procédés de fabrication des composés définis par la formule générale ci-dessus.

Ces procédés consistent dans l'action de l'halogénure ou de l'anhydride d'un acide de formule générale  $\text{X}-\text{COOH}$  sur un bis (hydroxy-4 phénylthio) alcane de formule générale VII suivante



dans laquelle R', R'', R''' sont tels qu'ils ont été précisés précédemment ;

La réaction est effectuée, de préférence, dans un liquide inerte servant de solvant ou support, comme par exemple, un hydrocarbure, un éther-oxyde, un hétérocycle oxygéné, un N,N-dialcoylamide, ou leurs mélanges ; on opère, de préférence, à une température supérieure à celle de l'ambiante comme, par exemple, celle du reflux du solvant ou support utilisé.

On opère, de préférence, en présence d'une base destinée à fixer l'acide halohydrique déplacé dans la réaction, ladite base pouvant être, par exemple, un hydroxyde ou un carbonate alcalin, une amine tertiaire ou un hétérocycle azoté tertiaire, ces derniers pouvant servir en partie ou en totalité de solvant des réactifs en présence. On peut aussi utiliser un dérivé O-métallique préalablement isolé du bis (hydroxy-4 phénylthio) alcane.

#### Exemple 1

Bis [ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy ]-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ]-2,2 propane.

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine sont introduits dans 4 litres de benzène sec ; on ajoute peu à peu 218 grammes (1 mole) de chlorure de (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionyle ; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes ; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

#### Exemple 2

En remplaçant le bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule III, dans la réaction de l'exemple 1, on peut, notamment, obtenir les composés suivants :

Bis [ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy ]-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ]-1,1 propane

Bis [ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy ]-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ]-1,1 éthane

Bis [ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy ]-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ]-2,2 butane

- Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 hexane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 diterticamyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 5 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio-7-1,1 éthane  
 10 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio-7-2,2 pentane

### Exemple 3

- En remplaçant le chlorure de (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionyle, dans la réaction de l'exemple I, par une quantité équimoléculaire d'un autre chlorure X-CO-C1 conforme à la formule II, on peut, notamment obtenir les composés suivants :
- Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)acétoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 20 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 25 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (dichloro-2,4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (méthyl-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 30 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 butyroxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 butyroxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 35 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\text{[CH}_2\text{]}_2$ méthyl-4 phénoxy-4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

- Bis  $\angle\angle$  Ethyl-4 phénoxy-4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  Diméthyl-2,4 phénoxy-4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 5 Bis  $\angle\angle$  Diméthyl-2,4 phénoxy-4 pentène-2 oxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 méthyl-4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 10 Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 pentène-2 oxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 méthyl-2 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 15 Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 butyryloxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 20 Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2,4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthyl-2,4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 25 Bis  $\angle\angle$  (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 30 Bis  $\angle\angle$  (dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 35 Bis  $\angle\angle$  (dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2,4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthyl-2,4 valérianoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- Bis  $\angle\angle$  (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valéri-



- anoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valéri-  
 anoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy  
 5 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_7  
 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_7  
 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 10 Bis [ (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4  
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7  
 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4  
 15 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-4 valéri-  
 anoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-2 valéri-  
 anoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 20 Bis [ (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy-  
 4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy  
 \_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ a-(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7  
 25 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ a-(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) a-(trifluorométhyl-4 phényl)  
 acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ a-(dichloro-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl) acétoxy\_7-4  
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 30 Bis [ a-(diméthyl-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4  
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ a-(chloro-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4 ditér-  
 tiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ a-diméthyl-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4  
 35 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ a-(trifluorométhyl-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7  
 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ a-(méthyl-2 trifluorométhyl-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)  
 acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 di-}$   
 tertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-2 pro-}$   
 pionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

5 Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 mé-}$   
 thyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-}$   
 2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

10 Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 mé-}$   
 thyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 mé-}$   
 thyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-2}$   
 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

15 Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-2}$   
 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-2}$   
 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-2}$   
 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

20 Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-2}$   
 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

#### Exemple 4

Bis(nicotinoyloxy-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane

25 268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertibutyl-3,5 hydroxy-4  
 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine  
 sont introduits dans 4 litres de benzène sec ; on ajoute peu à  
 peu 142 grammes (1 mole) de chlorure de nicotonyl ; on agite  
 pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on  
 30 maintient pendant 30 minutes ; on filtre, sans refroidir, pour  
 éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène  
 sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et sèche  
 sous vide.

#### Exemple 5

35 En remplaçant le bis (ditertibutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)  
 -2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis (hy-  
 droxy-4 phénylthio) alcane, conforme à la formule VIII, dans la  
 réaction de l'exemple 4, on peut, notamment, obtenir les compo-  
 sés suivants :

- Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 propane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 éthane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 butane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 hexane  
 5 Bis(nicotinoyloxy)-4 diterticamyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 propane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 propane  
 10 Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-1,1 éthane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 pentane

Exemple 6

- 15 En remplaçant le chlorure de nicotinoyle par une quantité équimoléculaire de chlorure de N-oxyde de nicotinoyle dans les exemples 4 et 5, on peut, notamment, obtenir les composés suivants :
- Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane  
 20 ne  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 propane  
 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 éthane  
 ne  
 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 butane  
 25 ne  
 Bis-(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl 3,5 phénylthio)-2,2 hexane  
 Bis-(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane  
 30 Bis-(N-oxynicotinoyloxy)-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 propane  
 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 propane  
 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-1,1 éthane  
 35 1 éthane  
 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 pentane

Exemple 7

Bis [ (thiazole-5 carboxy) -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -2,2

propane

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine sont introduits dans 4 litres de benzène sec ; on ajoute peu à peu 148 grammes (1 mole) de chlorure de thiazole-5 carbonyle ; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes ; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

Exemple 8

En remplaçant le bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule VII, dans la réaction de l'exemple 7 on peut, notamment, obtenir les composés suivants :

Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane  
 Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 éthane  
 Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 butane  
 Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 hexane  
 Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 méthyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane  
 Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-1,1 éthane  
 Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 pentane

Exemple 9

Bis  $\angle\angle$  (méthyl-2 benzofuranne-5) oxo-2 méthyl-2 propanoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane.

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine

- sont introduits dans 4 litres de benzène sec ; on ajoute peu à peu 253 grammes (1 mole) de chlorure de (méthyl-2 benzofuranne-5) oxy-2 méthyl-2 propionyle ; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes ;
- 5 on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

#### Exemple 10

- En remplaçant le bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)
- 10 -2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule VII, dans la réaction de l'exemple 9, on peut, notamment, obtenir les composés suivants ;
- Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $_{7-1,1}$  propane
- 15 Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $_{7-1,1}$  éthane
- Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $_{7-2,2}$  butane
- 20 Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $_{7-2,2}$  hexane
- Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  ditertioamyl-3,5 phénylthio  $_{7-2,2}$  propane
- Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  méthyl-3 tertibutyl-5 phénylthio  $_{7-2,2}$  propane
- 25 Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio  $_{7-2,2}$  propane
- Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio  $_{7-1,1}$  éthane
- 30 Bis  $\left[ \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 méthyl-2 propionoxy} \right]_{7-4}$  isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio  $_{7-2,2}$  pentane

#### Exemple 11

- En remplaçant le chlorure de (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionyle, dans la réaction de l'exemple 9, par une
- 35 quantité équimoléculaire d'un autre chlorure X-CO-Cl conforme à la formule II, on peut, notamment, obtenir les composés suivants ;
- Bis  $\left[ \left( \text{benzofuranne-5} \right) \text{oxy-2 acétoxy} \right]_{7-4}$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $_{7-2,2}$  propane

- Bis  $\text{[ ]}$ (benzofuranne-5)oxy-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5  
phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertio-  
butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- 5 Bis  $\text{[ ]}$ (benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertio-  
butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 butyroxoy\_7-4 ditertiobutyl-  
3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 butyroxoy\_7-4 ditertiobu-  
10 tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (benzofuranne-5)oxy-2 butyroxoy\_7-4 ditertiobutyl-3,5  
phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (benzofuranne-5)oxy-4 butyroxoy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phé-  
nylthio\_7-2,2 propane
- 15 Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 propionoxy\_7-4  
ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 butyroxoy\_7-4 di-  
tertiorbutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy\_7-4 ditertiobutyl  
20 -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu-  
tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 butyroxoy\_7-4 ditertiobutyl  
-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- 25 Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-4 butyroxoy\_7-4 ditertiobutyl  
-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 valérianoxy\_7-4 ditertio-  
butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-3 propionoxy\_7-4 ditertio-  
30 butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acryloyloxy\_7-4 ditertio-  
butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (éthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- 35 Bis  $\text{[ ]}$ (isopropyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy\_7-4 ditertio-  
butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis  $\text{[ ]}$ (isopropyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7  
-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Exemple 12

Bis [ [ [ (tétralinyl)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 di-  
tertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane.

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4  
phénylthio)-2,2 propane et 54 grammes (1 mole) de méthoxyde de  
5 sodium sont introduits dans 5 litres de benzène sec ; on distil-  
le un litre de benzène pour éliminer le méthanol déplacé puis on  
ajoute peu à peu 253 grammes (1 mole) de chlorure de [ (tétrali-  
nyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionyle ; on agite pendant 30  
minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pen-  
10 dant 30 minutes ; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le  
chlorure de sodium, puis évapore le benzène sous pression rédui-  
te ; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

#### Exemple 13

En remplaçant le bis(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)  
15 -2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis  
(hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule VII, dans la  
réaction de l'exemple 12, on peut, notamment, obtenir les compo-  
sés suivants :

20 Bis [ [ [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane

Bis [ [ [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 éthane

Bis [ [ [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 butane

25 Bis [ [ [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane

Bis [ [ [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
ditertioamyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

30 Bis [ [ [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
méthyl-3 tertibutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis [ [ [ (tétralinyl)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 iso-  
propyl-3 tertibutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis [ [ [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio\_7-1,1 éthane

35 Bis [ [ [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4  
isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio\_7-2,2 pentane

#### Exemple 14

En remplaçant, dans les réactions de l'exemple 12, le chloru-  
re de [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionyle par une

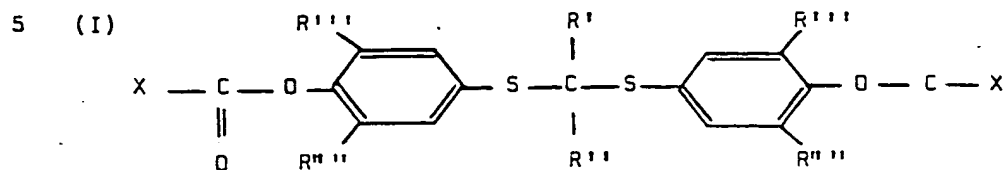
quantité équimoléculaire d'un autre chlorure d'acide X-CO-C1 dérivé de la formule VI, on peut, notamment, obtenir les composés suivants :

- 5 Bis  $\text{[ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxyacétoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$   
Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxy ] -2 propionoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$   
Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxy ] -2 méthyl-2 propionoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$   
10 Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxy ] -2 éthyl-2 propionoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$   
Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxy ] -2 éthyl-2 butyroxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$   
Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxy ] -2 butyroxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$   
15 Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxy ] -5 valérianoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$   
Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxy ] -2 valérianoxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$   
20 Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny1-1)-4 phénoxy ] -2 acryloxy ] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio ] -1,1 propane}$



REVENDICATIONS

1°. Produits industriels constitués par les composés définis par la formule générale I suivante :



dans laquelle R' représente un reste alcoyle léger ou un atome d'hydrogène ;

15 R'' représente un reste méthyle ou éthyle ;

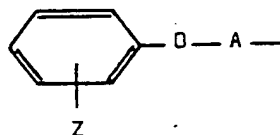
R''' représente un reste tertioamyle ou tertibutyle ;

R'''' représente un reste alcoyle léger ;

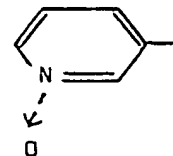
X représente un des restes définis par les formules suivantes :

20

(II)

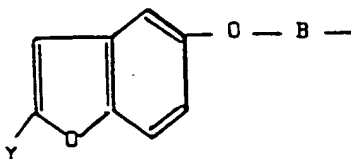


(III)

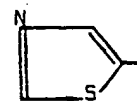


25

(IV)

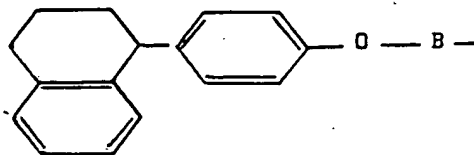


(V)



30

(VI)



35

dans lesquelles la fonction N-oxyde est facultative ;

A représente un groupe hydrocarboné divalent saturé ou éthylénique comprenant 1 à 16 atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée et pouvant, facultativement, porter un atome d'oxygène cétonique ou un groupe hydroxy ou un reste phényle, alcoylphényle, aralcoylphényle, arylphényle, acylphényle, alcoxyphényle ou halogénophényle ;

B représente un groupe hydrocarboné divalent contenant un à cinq atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée saturée ou éthylénique.

Y représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle léger.

Z représente une à trois substitutions facultatives pouvant être un ou des restes alcoyle et/ou un ou des restes alcényle et/ou un ou des restes trifluorométhyle et/ou un ou des restes cycloalcoyle et/ou un ou des restes cycloalcényle et/ou un ou des restes aryle et/ou un ou des restes aralcoyle et/ou un ou des restes aralcényle et/ou un ou des halogènes et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou un ou des groupes alcoylthio et/ou un ou des groupes aryloxy et/ou un ou des groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes arylthio et/ou un ou des groupes aralcoylthio ;

R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent  $-\text{CH}=\text{CH}-$   $\text{CH}=\text{CH}-$  joignant deux atomes de carbone vicinaux du noyau benzénique de façon à former un naphthalène pouvant lui-même porter une ou deux substitutions ci-dessus énumérées et, lorsque l'une de ces substitutions est un reste cyclohexyle ou cyclohexenyle, celui-ci pouvant porter une fonction hydroxy-ou oxo et/ou un reste alcoyle ou alcényle ;

2°. Produit industriel conforme à la première revendication constitué par la Bis  $\text{--}\text{--}(\text{chloro-4 phényl})\text{--}2$  propionoxy  $\text{--}\text{--}4$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $\text{--}\text{--}2,2$  propane

3°. Produits industriels conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :

Bis  $\text{--}\text{--}(\text{chloro-4 phénoxy})\text{--}2$  méthyl-2 propionoxy  $\text{--}\text{--}4$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $\text{--}\text{--}1,1$  propane

Bis  $\text{--}\text{--}(\text{chloro-4 phénoxy})\text{--}2$  méthyl-2 propionoxy  $\text{--}\text{--}4$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $\text{--}\text{--}1,1$  éthane

Bis  $\text{--}\text{--}(\text{chloro-4 phénoxy})\text{--}2$  méthyl-2 propionoxy  $\text{--}\text{--}4$  ditertiobutyl-3,5 phénylthio  $\text{--}\text{--}2,2$  butane

Bis  $\text{--}\text{--}(\text{chloro-4 phénoxy})\text{--}2$  méthyl-2 propionoxy  $\text{--}\text{--}4$  ditertiobu-

- tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertioamyl  
 -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 méthyl-3 ter  
 5 tiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3  
 tertibutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3  
 tertibutyl-5 phénylthio\_7-1,1 éthane  
 10 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3  
 tertibutyl-5 phénylthio\_7-2,2 pentane  
 4°. Produits conformes à la première revendication constitués par  
 les composés suivants :  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)acétpoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phényl-  
 15 thio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5  
 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu-  
 tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 20 Bis [ ] méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 propionoxy\_7-4 di-  
 tertibutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (dichloro-2,4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 diter-  
 tiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (méthyl-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu-  
 25 tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phé-  
 nylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-  
 3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 30 Bis [ ] (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-  
 3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 diter-  
 tiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] méthyl-4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phé-  
 35 nylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] Ethyl-4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phé-  
 nylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] Diméthyl-2,4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5  
 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis [2,2,2-(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valéri-

- anoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7  
 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy  
 5 \_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_7  
 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4  
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 10 Bis [ ] (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7  
 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4  
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-4 valéri-  
 15 anoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-2 valéri-  
 anoxy\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy  
 \_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 20 Bis [ ] (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy  
 \_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 6°. Produits conformes à la première revendication consitués par  
 les composés suivants :  
 Bis [ ] a-(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy  
 25 \_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] a-(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) a-(trifluorométhyl-4 phé-  
 nyl) acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] a-(dichloro-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4  
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 30 Bis [ ] a-(diméthyl-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4  
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] a-(chloro-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4 ditér-  
 tiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] a-(diméthoxy-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4  
 35 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] a-(trifluorométhyl-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy  
 \_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis [ ] a-(méthyl-2 trifluorométhyl-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)  
 acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

7°. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :

- Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 di-tertbutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- 5 Bis  $\text{[Hydroxy-3 cyclohexyl]-6 naphtyl-2-7oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- Bis  $\text{[Hydroxy-3 méthyl-3 cyclohexyl]-6 naphtyl-2-7oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- Bis  $\text{[Hydroxy-3 cyclohexène-1 yl]-6 naphtyl-2-7oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- 10 Bis  $\text{[Hydroxy-3 éthyl-3 cyclohexyl]-6 naphtyl-2-7oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- Bis  $\text{[Hydroxy-3 vinyl-3 cyclohexyl]-6 naphtyl-2-7oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- 15 Bis  $\text{[Cyclohexyl-6 naphtyl-2]oxyacétoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- Bis  $\text{[Oxo-3 cyclohexyl-6]naphtyl-2-7oxyacétoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- Bis  $\text{[Oxo-3 cyclohexyl]-6 naphtyl-2-7oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- 20 Bis  $\text{[Oxo-3 cyclohexène-1 yl]-6 naphtyl-2-7oxyacétoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- Bis  $\text{[Oxo-3 cyclohexène-1 yl]-6 naphtyl-2-7oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- 25 8°. Produit industriel conforme à la première revendication constitué par le Bis  $\text{[Tétraliny-1]-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$ .
- 9°. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :
- 30 Bis  $\text{[Tétraliny-1]-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- Bis  $\text{[Tétraliny-1]-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 éthane}$
- Bis  $\text{[Tétraliny-1]-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 butane}$
- 35 Bis  $\text{[Tétraliny-1]-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 hexane}$
- Bis  $\text{[Tétraliny-1]-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$

- Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 méthyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- 5 Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-1,1 éthane}$
- Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 pentane}$
- 10° Produits conformes à la première revendication constitués
- 10 par les composés suivants :
- Bis  $\text{[ [ (tétraliny-1)-4 phénoxyacétoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- 15 Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 éthyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 éthyl-2 butyroxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- 20 Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 butyroxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-5 valérianoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- 25 Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 valérianoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- Bis  $\text{[ [ [ (tétraliny-1)-4 phénoxy-7-2 acryloxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- 11°. Produit industriel conforme à la première revendication
- 30 constitué par la Bis  $\text{[ [ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane}$
- 12°. Produits industriels conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :
- 35 Bis  $\text{[ [ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane}$
- Bis  $\text{[ [ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 éthane}$
- Bis  $\text{[ [ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 butane}$

- Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4  
ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 hexane  
Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4  
ditertioamyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 5 Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4  
méthyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4  
isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4
- 10 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-1,1 éthane  
Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4  
isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 pentane  
13°. Produits industriels conformes à la première revendication  
constitués par les composés suivants :
- 15 Bis  $\text{[ ]}$  (benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phé-  
nylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (benzofuranne-5)oxy-2 propionoxy-7-4 ditertiobutyl-3,5  
phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy-7-4 ditertio-  
butyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 20 Bis  $\text{[ ]}$  (benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 propionoxy-7-4 ditertiobu-  
tyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 butyroxy-7-4 ditertiobutyl  
-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 25 Bis  $\text{[ ]}$  (benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 butyroxy-7-4 ditertiobutyl  
-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (benzofuranne-5)oxy-2 butyroxy-7-4 ditertiobutyl-3,5  
phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (benzofuranne-5)oxy-4 butyroxy-7-4 ditertiobutyl-3,5 phé-  
nylthio-7-2,2 propane
- 30 Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 propionoxy-7-4 di-  
tertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 butyroxy-7-4 di-  
tertibutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane
- 35 Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy-7-4 ditertiobutyl  
-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 propionoxy-7-4 ditertio-  
butyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane  
Bis  $\text{[ ]}$  (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 butyroxy-7-4 ditertiobu-



72 01439

- tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis  $\angle\angle$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-4 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis  $\angle\angle$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 valérianoxy\_7-4 ditertio-  
 5 butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis  $\angle\angle$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-3 propionoxy\_7-4 ditertio-  
 butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis  $\angle\angle$ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acryloyloxy\_7-4 ditertio-  
 butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 10 Bis  $\angle\angle$ (éthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 di-  
 tertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis  $\angle\angle$ (isopropyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy\_7-4 ditertio-  
 butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 Bis  $\angle\angle$ (isopropyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-  
 15 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane  
 14°. Produit industriel conforme à la première revendication  
 constitué par le Bis (nicotinoyl-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-  
 2,2 propane  
 15°. Produits industriels conformes à la première revendication  
 20 constitués par les composés suivants :  
 Bis (nicotinoyloxy-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 propane  
 Bis (nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 éthane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 butane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 hexane  
 25 Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 méthyl-3 tertibutyl-5 phénylthio)-2,2 pro-  
 pane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio)-2,2  
 propane  
 30 Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio)-1,1  
 éthane  
 Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio)-2,2  
 pentane  
 16°. Produits industriels conformes à la première revendication  
 35 constitués par les composés suivants :  
 Bis(N-oxynicotinoyloxy-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 pro-  
 pane  
 Bis(nicotinoyloxy-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 propane  
 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1

éthane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ~~di~~tertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 butane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 hexane

5 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 méthyl-3 tertibutyl-5 phénylthio)-2,2 propane

10 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio)-2,2 propane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio)-1,1 éthane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio)-2,2 pentane

15 17°. Produit industriel conforme à la première revendication constitué par le Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

18°. Produits industriels conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :

20 Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 propane

Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-1,1 éthane

Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2

25 butane

Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio-7-2,2

hexane

Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio-7-2,2 propane

30 Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 méthyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-2,2 propane

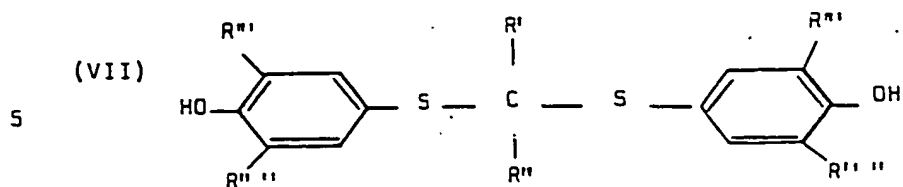
Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio-7-1,1 éthane

Bis  $\angle$ (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertibutyl-5 phénylthio

35 -7-2,2pentane

19°. Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un halogénure ou d'un anhydride dérivé d'un acide de formule générale  $X-COOH$ , X étant comme il est dit dans la première revendication, sur un bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane défini par la formule

générale VII suivante :



dans laquelle R', R'', R''', et R'''' sont comme il est dit dans la première revendication.

- 10 20°. Procédé conforme à la revendication 19 caractérisé par la présente dans le milieu réactionnel d'une base minérale ou d'une amine tertiaire ou d'un hétérocycle azoté tertiaire.
- 21°. Procédé conforme à la revendication 19 caractérisé par l'emploi d'un dérivé O-métallique du bis (hydroxy-4 phénylthio) alcane de formule VII.
- 15

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**